

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月11日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-065662

[ST.10/C]:

[JP2002-065662]

出 願 人

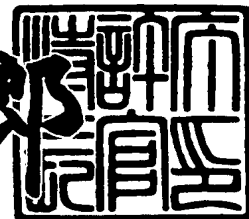
Applicant(s):

科学技術振興事業団

2003年 6月 5日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3043840

【書類名】 特許願

【整理番号】 NP02103-NT

【提出日】 平成14年 3月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07F 15/00
B01J 31/30

【発明の名称】 高分子固定化アレンルテニウム錯体とその触媒並びに
これを用いた有機合成反応方法

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区猿楽町 1 - 6 - 6 - 7 0 2

【氏名】 小林 修

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

【識別番号】 100093230

【弁理士】

【氏名又は名称】 西澤 利夫

【電話番号】 03-5454-7191

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009911

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0013341

【プルーフの要否】 要

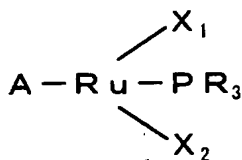
【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子固定化アレンルテニウム錯体とその触媒並びにこれを用いた有機合成反応方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 次式

【化 1】



(式中の A は、その側鎖の芳香族環が Ru に配位している有機高分子を示し、X₁ および X₂ は、各々、同一または別異にハロゲン原子を示し、R は置換基を有していてもよい炭化水素基を示す)

で表わされる錯体であることを特徴とする高分子固定化アレンルテニウム錯体。

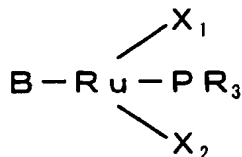
【請求項 2】 炭化水素基は、脂環式炭化水素基または芳香族炭化水素基であることを特徴とする請求項 1 の高分子固定化アレンルテニウム錯体。

【請求項 3】 側鎖の芳香族環がベンゼン環であることを特徴とする請求項 1 または 2 の高分子固定化アレンルテニウム錯体。

【請求項 4】 有機高分子がポリスチレンであることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかの高分子固定化アレンルテニウム錯体。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 のいずれかの高分子固定化アレンルテニウム錯体の製造方法であって、次式

【化 2】



(式中の B は、芳香族環が Ru に配位している芳香族化合物を示し、X₁ および X₂ 並びに R は前記のものを示す)

で表わされる錯体モノマーを、側鎖に芳香族環を有する有機高分子：Aと配位子交換反応させることを特徴とする高分子固定化アレンルテニウム錯体の製造方法。

【請求項6】 請求項1ないし4のいずれかの高分子固定化アレンルテニウム錯体が活性成分とされていることを特徴とする有機合成反応用の高分子固定化アレンルテニウム触媒。

【請求項7】 ホスフィン化合物と調製されていることを特徴とする請求項6の高分子固定化アレンルテニウム触媒。

【請求項8】 MPF_6 (Mは一価のカチオンを示す) と調製されていることを特徴とする請求項7の高分子固定化アレンルテニウム触媒。

【請求項9】 アルキニルアルコール化合物と調製されていることを特徴とする請求項8の高分子固定化アレンルテニウム触媒。

【請求項10】 請求項6ないし9のいずれかの触媒の存在下にオレフィン化合物の閉環メタセシス反応を行うことを特徴とする有機合成反応方法。

【請求項11】 請求項6または7の触媒の存在下にカルボニル基の還元反応を行うことを特徴とする有機合成反応方法。

【請求項12】 請求項6ないし8のいずれかの触媒の存在下にアセチレン基の炭素-炭素付加反応を行うことを特徴とする有機合成反応方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、高分子固定化アレンルテニウム錯体とその触媒並びにこれを用いた有機合成反応方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術と発明の課題】

従来より、芳香族環がRuに配位したアレンルテニウム錯体は、様々な有機合成反応のための触媒前駆体となり得ることが知られている。しかしながら、アレンルテニウム錯体より調製された反応用触媒は、空気や湿気との接触によって劣化し、多くの場合その回収も困難であるという問題を有している。

【0003】

そこで、このような問題に対処するものとして高分子に固定化した触媒とすることが検討されてきている。だが、これまでのところ、高分子に固定化するための方法は実地的なものとして確立されておらず、また試作された高分子固定化触媒はその触媒活性が低く、適用可能な反応も限られているという大きな問題が解決されないでいた。

【0004】

そこで、この出願の発明は以上のとおりの従来の問題点を抜本的に解消し、簡便な方法で製造することができ、安定でかつ回収も容易であり、しかも高い触媒活性を実現して、各種の有機合成反応への適用も可能とされる、新しい高分子固定化アレンルテニウム錯体とその触媒、並びにこれを用いたオレフィン化合物の閉環メタセシス反応やカルボニル基の還元反応等の新しい有機合成反応方法を提供することを課題としている。

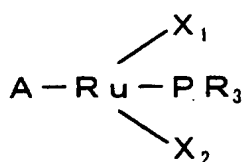
【0005】

【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、次式

【0006】

【化3】



【0007】

(式中のAは、その側鎖の芳香族環がRuに配位している有機高分子を示し、X₁およびX₂は、各々、同一または別異にハロゲン原子を示し、Rは置換基を有していてもよい炭化水素基を示す)

で表わされる錯体であることを特徴とする高分子固定化アレンルテニウム錯体を提供する。

【0008】

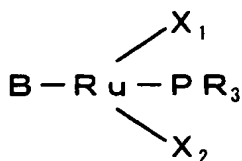
また、第2には、炭化水素基は、脂環式炭化水素基または芳香族炭化水素基であることを特徴とする上記の高分子固定化アレンルテニウム錯体を、第3には、側鎖の芳香族環がベンゼン環であることを特徴とする高分子固定化アレンルテニウム錯体を、第4には、有機高分子がポリスチレンであることを特徴とする高分子固定化アレンルテニウム錯体を提供する。

【0009】

そして、この出願の発明は、第5には、上記第1ないし第4のいずれかの発明の高分子固定化アレンルテニウム錯体の製造方法であって、次式

【0010】

【化4】



【0011】

(式中のBは、芳香族環がRuに配位している芳香族化合物を示し、X₁およびX₂並びにRは前記のものを示す)

で表わされる錯体モノマーを、側鎖に芳香族環を有する有機高分子：Aと配位子交換反応させることを特徴とする高分子固定化アレンルテニウム錯体の製造方法を提供する。

【0012】

さらに、この出願の発明は、第6には、上記第1ないし第4のいずれかの発明の高分子固定化アレンルテニウム錯体が活性成分とされていることを特徴とする有機合成反応用の高分子固定化アレンルテニウム触媒を提供し、第7には、ホスフィン化合物と調製されていることを特徴とする上記の高分子固定化アレンルテニウム触媒を、第8には、MPF₆ (Mは一価のカチオンを示す) と調製されていることを特徴とする高分子固定化アレンルテニウム触媒を、第9には、アルキニルアルコール化合物と調製されていることを特徴とする高分子固定化アレンルテニウム触媒を提供する。

【0013】

第10には、この出願の発明は、第6ないし第9のいずれかの発明の触媒の存在下にオレフィン化合物の閉環メタセシス反応を行うことを特徴とする有機合成反応方法を提供し、第11には、第6または第7の発明の触媒の存在下にカルボニル基の還元反応を行うことを特徴とする有機合成反応方法を、第12には、第6ないし第8のいずれかの発明の触媒の存在下にアセチレン基の炭素-炭素付加反応を行うことを特徴とする有機合成反応方法を提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0015】

まず、この出願の発明により提供される高分子固定化アレンルテニウム錯体は前記のとおり的一般式で表わされるものであるが、有機高分子：Aの側鎖の芳香族環はRu（ルテニウム）に配位し、ハロゲン原子： X_1 および X_2 とともに、ホスフィン基： PR_3 がRuに結合している。この構造において、ホスフィン基を構成するRは置換基を有していてもよい炭化水素基であって、この炭化水素基としては、脂肪族、脂環式、そして芳香族、さらには複素環の各種のものが考慮される。なかでも、炭化水素基としては、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等の脂環式の炭化水素、あるいはフェニル基等の芳香族炭化水素基が好適なものとして考慮される。これらの炭化水素基は、高分子への固定化反応や、触媒としての適用を阻害しない限り各種の置換基を有していてもよい。たとえば、メチル基、エチル基、ブチル基、アリール基等の炭化水素基やアルコキシ基、ハロゲン原子、エステル基等の置換基である。

【0016】

ホスフィン基： PR_3 を構成する炭化水素基Rの各々は、以上のとおりのものから選択される同一または別異のものであってよい。

【0017】

ハロゲン原子 X_1 および X_2 としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のう

ちの各種のものであってよく、各々、同一でも、あるいは別異のものでもよい。

【0018】

Ru（ルテニウム）に側鎖の芳香族環が配位する有機高分子：Aについては特にその種類は限定されないが、なかでも、側鎖の芳香族環はベンゼン環であるものが好ましい。このような有機高分子の代表的なものとしては、汎用で入手しやすいポリスチレンがある。もちろん高分子の主鎖は炭素鎖構造だけでなく、エーテル結合やエステル結合、さらにはアミノ結合、アミド結合等を適宜に介在させていてもよい。

【0019】

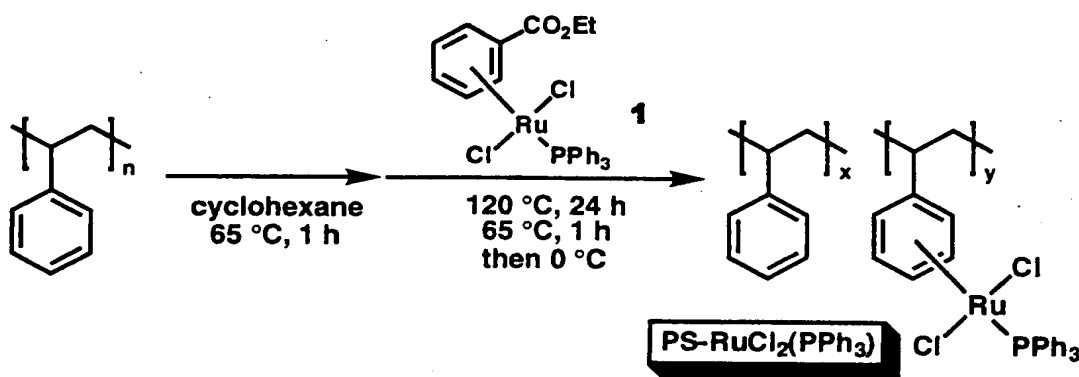
たとえば以上のようなこの出願の発明の高分子固定化アレンルテニウム錯体は、前記のとおり、錯体モノマーと有機高分子：Aとの配位子交換反応によって製造することができる。より実際的には、この配位子交換反応は、この出願の発明者らも提案しているマイクロカプセル化反応方法に沿って実施するのが好適である。

【0020】

たとえば、有機高分子としてのポリスチレンに配位固定化した $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 錯体の製造に際しては、次式のとおり、溶媒シクロヘキサン中において、モノマー錯体を反応させることで、高分子ポリスチレン固定化 $\text{PS-RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 錯体を得られる。

【0021】

【化5】



【0022】

この出願の発明によって提供される上記のとおり的高分子固定化アレンルテニウム錯体は、そのもの自身が触媒として、あるいは他の活性補助成分や助触媒、反応促進剤との混合、もしくは加熱等による調製された触媒組成物として、各種の有機合成反応に効果的に用いられる。触媒として高活性であるだけでなく、高分子に固定された触媒として再利用でき、再利用の段階でも高い触媒活性を発現することができる。

【 0 0 2 3 】

すなわち、上記の高分子固定化アレンルテニウム錯体が活性成分とされている触媒もしくはこれが調製された触媒組成物である。触媒組成物としては、たとえば各種のホスフィン化合物との、あるいは $M P F_6$ (Mは一価のカチオンを示す) との、さらにはアルコール化合物やアミン化合物、アルケン化合物、アルキニレン化合物等との調製物である。

【 0 0 2 4 】

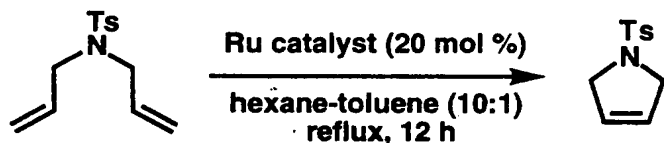
特に有用な有機合成反応としては、オレフィン化合物の閉環メタセシス反応がある。この反応は、オレフィン結合部位を少なくとも2個所有する化合物を閉環する反応として、各種の医薬品、農薬、香料、化粧料、ポリマー原料等の合成にとって重要な単位反応の一つとなるものである。

【 0 0 2 5 】

この閉環メタセシス反応の場合には、たとえば、上記の高分子固定化アレンルテニウム錯体と、ホスフィン化合物、アセチレン結合を有しているアルキニルアルコール化合物、さらには $N a P F_6$ 等との組成物として調製された触媒が有効なものとして例示される。たとえば、実施例としても後述しているように、次式の反応によって、5員複素環化合物を75%の収率で合成可能とし、2回目の再利用触媒によって、収率81%、3回目の再利用触媒によって、収率98%という極めて優れた反応成績で閉環メタセシス反応を実現可能としている。

【 0 0 2 6 】

【化 6】



【0027】

また、上記のこの出願の発明の高分子固定化アレンルテニウム錯体は、カルボニル基の還元によるアルコールの合成や、アセチレン基の炭素-炭素付加反応等においても高活性で、再利用可能な触媒を構成する。

【0028】

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しくこの出願の発明について説明する。
もちろん以下の例によって発明が限定されることはない。

【0029】

【実施例】

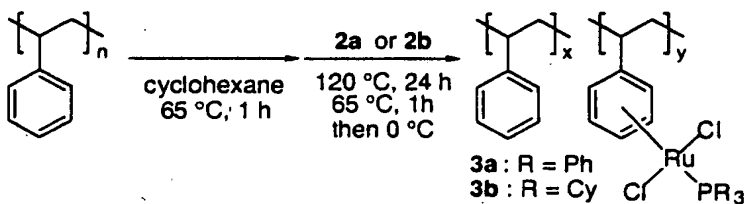
<実施例 1>

高分子固定化アレンルテニウム錯体の製造

次式

【0030】

【化 7】



【0031】

の反応式に沿うものとして、高分子固定化アレンルテニウム錯体 (3 a) (3 b) を製造した。

【0032】

① Synthesis of $[Ru(\eta^6-C_6H_5CO_2Et)(\eta^1-PPh_3)Cl_2]$

(2a)

ルテニウム二量体 (1) : $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Et})\text{Cl}_2]_2$ (0.394 g, 0.61 mmol) のジクロロメタン溶液 (14.5 ml) にトリフェニルホスフィン (0.321 g, 1.22 mmol) を加え、室温で30分間攪拌した。

【0033】

エタノールを添加して沈澱を生成させた。この沈澱として、ルテニウム錯体 (2a) を定量的に得た (0.715 g, 1.22 mmol)。

【0034】

このものの同定分析値は次のとおりである。

【0035】

【表1】

$[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Et})(\eta^1\text{-PPh}_3)\text{Cl}_2]$ (2a)

 ^1H

NMR δ = 1.41 (t, 3H, J = 7.1 Hz), 4.43 (q, 2H, J = 7.1 Hz), 5.08 (t, 2H, J = 5.9 Hz), 5.28-5.33 (m, 1H), 6.44 (d, 2H, J = 6.1 Hz), 7.35-7.50 (m, 9H), 7.70-7.90 (m, 6H); ^{13}C NMR δ = 14.5, 62.6, 85.09, 85.11, 88.6, 95.31, 95.33, 128.1, 128.2, 130.59, 130.62, 132.5, 133.0, 134.1, 134.2, 163.8; ^{31}P NMR δ = 25.8.

【0036】

② Synthesis of $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Et})(\eta^1\text{-PCy}_3)\text{Cl}_2]$ (2b)

トリフェニルホスフィンに代えてトリシクロヘキシルホスフィンを用いることで、上記①と同様にしてルテニウム錯体 (2b) を得た。

【0037】

③ 高分子固定化アレンルテニウム錯体 (3a) の合成

ポリスチレン (5.00 g) をシクロヘキサン (100 ml) に65℃の温度で溶解した。この溶液に、上記のルテニウム錯体 (2a) (0.20 g) を添加し、まず120℃の温度で24時間攪拌し、次いで65℃の温度で1時間攪拌した。

【0038】

この過程での配位子交換反応はTLCによりモニターした。ルテニウム錯体（2a）が消失し、エチルベンゾエートが現われた。

【0039】

反応混合物を徐々に0℃に冷却した。相分離が生じた。

【0040】

ヘキサン（100ml）を添加し、室温に12時間置いた。アセトニトリルで数回洗浄し、室温で24時間乾燥することで、高分子固定化アレンルテニウム錯体： $\text{PS-RuCl}_2(\text{PPh}_3)$ （3a）を得た。98%のルテニウム金属が担持されていることが蛍光X線分析により確認された。また、この錯体の同定は、 $^{31}\text{PSR-MASNHR} \delta = 25.7$ （ PPh_3 ）によって行った。

【0041】

④ 高分子固定化アレンルテニウム錯体（3b）の合成

錯体（2b）を用いて、上記③と同様にして高分子固定化アレンルテニウム錯体： $\text{PS-RuCl}_2(\text{PCy}_3)$ （3b）を得た。 $^{31}\text{PSR-MASNMR} \delta = 28.5$ （ PCy_3 ）である。

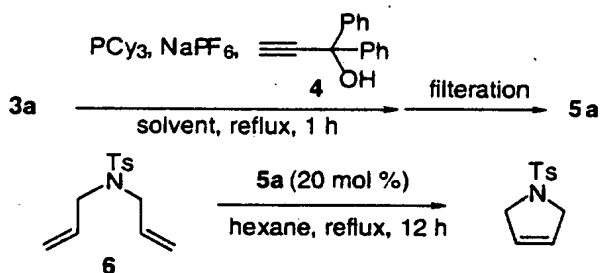
<実施例2>

閉環メタセシス反応（RCM）

次の反応式

【0042】

【化8】



【0043】

に従って、N，N-ジアリル- α -トルエンスルホンアミド（6）の閉環メタセ

シス反応を行った。

【0044】

① 触媒の調製

上記の高分子固定化アレンルテニウム錯体： $PS-RuCl_2(PPh_3)$ (3a) (0.058 mmol/g、689 mg、0.04 mmol) と、トリシクロヘキシルホスフィン： PCy_3 (11.2 mg、0.04 mmol)、1,1-ジフェニル-2-プロピノール (4) (8.3 mg、0.04 mmol) および $NaPF_6$ (6.7 mg、0.04 mmol) をイソプロパノール-ヘキサン (1:10、10 ml) の混合溶媒に混合し、1時間還流条件下に攪拌した。

【0045】

生成した活性化ルテニウム触媒 (5a) を濾別し、エタノールおよびヘキサンで洗浄し、次いで減圧下に乾燥した。

【0046】

② 閉環メタセシス反応

N, N-ジアリル-p-トルエンスルホンアミド (6) (50.3 mg、0.20 mmol) のヘキサントルエン (10:1、10 ml) 混合液と、上記①による活性化ルテニウム触媒 (5a) とを室温で混合し、次いで、還流条件下に12時間攪拌した。

【0047】

濾別後にエタノールおよびヘキサンで洗浄し、濾液を減圧濃縮した。ルテニウム金属が混入していないことを蛍光X線分析により確認した。粗生成物はシリカゲルクロマト処理した。

【0048】

N-tosyl-2, 5-ジヒドロピロール (33.5 mg、75%収率) を得た。

【0049】

このものの同定値は次のとおりであった。

【0050】

【表 2】

N-Tosyl-2,5-dihydropyrrole. $^1\text{H NMR } \delta = 2.43 (\text{s}, 3\text{H}), 4.11 (\text{s}, 4\text{H}), 5.65 (\text{s}, 2\text{H}), 7.32 (\text{d}, 2\text{H}, J = 8.2 \text{ Hz}), 7.72 (\text{d}, 2\text{H}, J = 8.2 \text{ Hz}); ^{13}\text{C NMR } \delta = 21.4, 54.8, 125.4, 127.3, 129.7, 134.1, 143.4.$

【0051】

また、回収された触媒 (0.04 mmol) は、 PCy_3 (11.2 mg, 0.04 mmol) および 1, 1-ジフェニル-2-プロピノール (4) (8.3 mg, 0.04 mmol) と、イソプロパノール-ヘキサン (1:10、10 ml) 中において混合し、1時間、還流下に攪拌した。次いで NaPF_6 (6.7 mg, 0.04 mmol) を添加し、さらに12時間室温で攪拌した。

【0052】

濾別、およびエタノールとヘキサンとによる洗浄、減圧乾燥の後に、再生された活性化触媒 (5a) を得た。

【0053】

このように再生された活性化触媒 (5a) を利用することによって、上記の閉環メタセシス反応での収率は、2回目の使用時に81%、3回目で使用時に98%という優れた結果が得られた。

<実施例 3>

実施例 2 において、活性化ルテニウム触媒 (5a) に代えて、高分子固定化ルテニウム錯体 (3b) を用いて同様に調製した活性化ルテニウム触媒 (5b) を用いて閉環メタセシス反応を行った。

【0054】

N-tosyl-2, 5-ジヒドロピロールの収率は49%であった。

【0055】

次いで回収された触媒を再生したところ、2回目の反応では収率72%であり、3回目の反応では収率77%であった。

<実施例 4>

実施例 2 において、活性化ルテニウム触媒 (5a) に代えて、 NaPF_6 を用

いないで調製した触媒で閉環メタセシス反応を行ったところ、N-tosyl-2,5-ジヒドロピロールの収率は40%であった。

【0056】

これを再生した2回目の反応では、収率は72%であった。

<実施例5>

閉環メタセシス反応 (RCM)

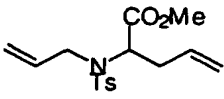
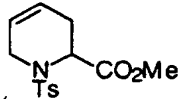
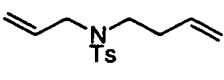

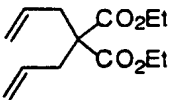
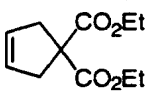
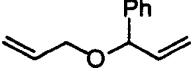
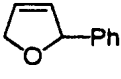
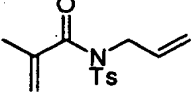
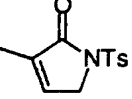
実施例2と同様にして、活性化ルテニウム触媒(5a)を20mol%の割合で使用し、ヘキサン-トルエン(10:1)溶媒中において、還流条件下、12時間の反応を、各種のオレフィン化合物の場合について行った。

【0057】

その結果を次に示した。

【0058】

【表3】

entry	substrate	product	yield (%)
1			98
2			92
3			72
4			66
5			82

【0059】

生成物の同定値は次のとおりである。

【0060】

【表 4】

Methyl (DL)-N-Tosyl-4,5-didehydropipecolate. ^1H NMR δ = 2.42 (s, 3H), 2.52-2.57 (m, 2H), 3.49 (s, 3H), 3.78-3.90 (s, 1H), 4.02-4.16 (m, 1H), 4.87 (t, 1H, J = 4.3 Hz), 5.58-5.70 (m, 2H), 7.29 (d, 2H, J = 8.3 Hz), 7.68 (d, 2H, J = 8.3 Hz); ^{13}C NMR δ = 21.4, 27.7, 42.0, 52.0, 52.5, 122.2, 123.3, 127.1, 129.4, 136.1, 143.3, 170.8.

N-Tosyl-1,2,3,6-tetrahydropyridine. ^1H NMR δ = 2.18-2.24 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 3.17 (t, 2H, J = 5.7 Hz), 3.57 (t, 2H, J = 2.6 Hz), 5.57-5.66 (m, 1H), 5.71-5.80 (m, 1H), 7.32 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 7.67 (d, 2H, J = 8.1 Hz); ^{13}C NMR δ = 21.5, 25.2, 42.6, 44.7, 122.7, 125.0, 127.6, 130.0, 133.2, 143.4.

Diethyl 3-cyclopentene-1,1-dicarboxylate. ^1H NMR δ = 1.16 (t, 6H, J = 7.1 Hz), 3.01 (s, 4H), 4.20 (q, 4H, J = 7.1 Hz), 5.61 (s, 2H); ^{13}C NMR δ = 14.0, 40.8, 58.8, 61.5, 127.8, 172.2.

2-Phenyl-2,5-dihydrofuran. ^1H NMR δ = 4.77 (dddd, 1H, J = 1.7, 2.4, 4.1, 12.9 Hz), 4.88 (ddt, 1H, J = 2.0, 6.1, 12.9 Hz), 5.77-5.82 (m, 1H), 5.87-5.92 (m, 1H), 6.02-6.06 (m, 1H), 7.65-7.38 (m, 5H); ^{13}C NMR δ = 75.8, 87.9, 126.4, 126.6, 127.8, 128.5, 129.9, 142.0.

3-Methyl-N-tosyl-1,5-dihydropyrrol-2-one. ^1H NMR δ = 1.79-1.84 (m, 3H), 2.43 (s, 3H), 4.33-4.38 (m, 2H), 6.85-6.90 (m, 1H), 7.33 (d, 2H, J = 8.3 Hz), 7.96 (d, 2H, J = 8.3 Hz); ^{13}C NMR δ = 10.8, 21.6, 50.1, 127.9, 129.7, 134.9, 135.3, 139.2, 145.0, 169.2.

【 0 0 6 1 】

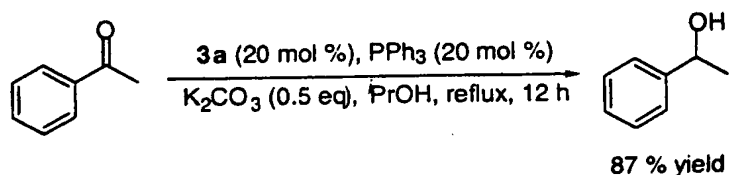
<実施例 6>

カルボニル基の還元反応

次の反応式

【 0 0 6 2 】

【化 9】



【0063】

に従って、アセトフェノンの還元反応を行った。

【0064】

すなわち、実施例1において製造した高分子固定化アレンルテニウム錯体： $\text{P S-RuCl}_2(\text{PPh}_3)$ (3a) (44.3 mg、0.17 mmol) と、 K_2CO_3 (58.1 mg、0.42 mmol) およびトリフェニルホスフィン (44.3 mg、0.17 mmol) を、アセトフェノン (101.4 mg、0.84 mmol) のイソプロパノール (8.4 ml) 溶液に室温で添加混合し、次いで12時間、還流条件下に攪拌した。

【0065】

濾別およびエタノールとヘキサンとによる洗浄、濾液の減圧濃縮の操作の後に、シリカゲルクロマト精製して、1-フェニルエタノール (89.3 mg、87%収率) を得た。

【0066】

このものの同定値は次のとおりである。

【0067】

【表 5】

1-Phenylethanol. $^1\text{H NMR}$ δ = 1.46 (d, 3H, J = 6.4 Hz), 2.20 (s, 1H), 4.84 (q, 1H, J = 6.4 Hz), 7.20-7.37 (m, 5H); $^{13}\text{C NMR}$ δ = 25.1, 70.3, 125.3, 127.4, 128.4, 145.8.

【0068】

同様にして、アセトフェノン以外の各種のケトン化合物やアルデヒド化合物についても還元反応を行った。60～90%の高い反応収率で、対応するアルコール化合物を得た。

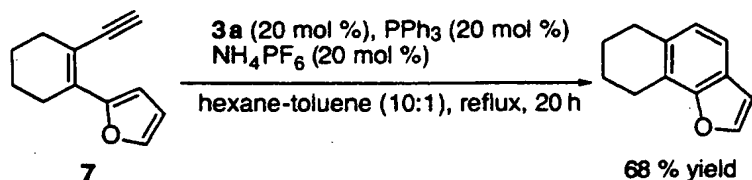
<実施例 7>

アルキル化合物の環化反応

次の反応式

【0069】

【化10】



【0070】

に従って、ジエニルアルキンの環化付加反応を行った。

【0071】

すなわち、実施例 1 において製造した高分子固定化アレンルテニウム錯体：P
S-RuCl₂(PPh₃) (3a) (0.058 mmol/g、689 mg、0.
04 mmol) を、トリフェニルホスフィン (10.5 mg、0.04 mmol)
および NH₄PF₆ (6.5 mg、0.04 mmol) とともに、2-エチニ
ル-1-(2-フリル)シクロヘキセン (7) (34.3 mg、0.20 mmol)
のヘキサン-トルエン (10:1、10 ml) 溶液に室温で混合し、20 時
間、環流条件下に攪拌した。

【0072】

濾別およびエタノールとヘキサンでの洗浄、濾液の減圧濃縮の後に、シリカゲ
ルクロマト精製した。これによって、6, 7, 8, 9-テトラヒドロナフト [1
, 2-6] フラン (23.4 mg、68% 収率) を得た。

【0073】

このものの同定値は次のとおりである。

【0074】

【表 6】

6,7,8,9-Tetrahydronaphtho[1,2-*b*]furan. ^1H NMR δ = 1.76-1.79 (m, 4H), 2.87 (t, 2H, J = 5.6 Hz), 2.98 (t, 2H, J = 5.6 Hz), 6.70 (d, 1H, J = 2.0 Hz), 6.97 (d, 1H, J = 7.9 Hz), 7.32 (d, 1H, J = 7.9 Hz), 7.56 (d, 1H, J = 2.0 Hz). ^{13}C NMR δ = 22.4, 22.7, 23.3, 106.6, 117.8, 121.1, 124.1, 133.3, 144.0, 153.7.

【0 0 7 5】

【発明の効果】

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、簡便な方法で製造することができ、安定でかつ回収も容易であり、しかも高い触媒活性を実現して、各種の有機合成反応への適用も可能とされる、新しい高分子固定化アレンルテニウム錯体とその触媒、並びにこれを用いたオレフィン化合物の開環メタセシス反応やカルボニル基の還元反応等の新しい有機合成反応方法を提供することができる。

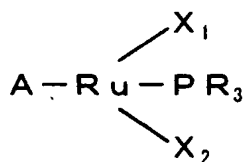
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 簡便な方法で製造することができ、安定でかつ回収も容易であり、しかも高い触媒活性を実現して、各種の有機合成反応への適用も可能とされる、新しい高分子固定化アレンルテニウム錯体とその触媒、並びにこれを用いたオレフィン化合物の開環メタセシス反応やカルボニル基の還元反応等の新しい有機合成反応方法を提供する。

【解決手段】 次式

【化1】



(式中のAは、その側鎖の芳香族環がRuに配位している有機高分子を示し、X₁およびX₂は、各々、同一または別異にハロゲン原子を示し、Rは置換基を有していてもよい炭化水素基を示す)

で表わされる高分子固定化アレンルテニウム錯体とし、これを触媒とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日	1998年 2月24日
[変更理由]	名称変更
住 所	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏 名	科学技術振興事業団



TRANSLATOR'S STATEMENT

Assistant Commissioner for Patents,
Washington, D.C.

Sir:

I, TOSHIO NISHIZAWA, hereby certify:

That I am thoroughly familiar with the Japanese and English languages;

That I am competent to serve as a translator of Japanese documents into English; and

That the attached document represents a true English translation of Japanese application

2002-065662, filed March 11, 2002.

Signed this 19th day of September, 2007.

Toshio Nishizawa
Translator



**PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT**

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this office.

Date of Application: March 11, 2002

Patent Application Number: 2002-065662

Applicant(s): JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION

June 5, 2003

Shinichiro OHTA
Commissioner, Patent Office

Issued Number: 2003-3043840



(Translation)

[Name of the Documents] Application for Patent
[Reference Number] NP02103-NT
[Filing Date] March 11, 2002
[To] Director-General of Patent Office
[International Patent Classification] C07F 15/00
B01J 31/30
[Title of the Invention] POLYMER-SUPPORTED
ARENE-RUTHENIUM COMPLEX,
CATALYST THEREOF, AND ORGANIC
SYNTHESIS METHOD USING THE
SAME
[Number of Claims] 12
[Inventor]
[Address or Residence] 1-6-6-702 Sarugaku-cho, Chiyoda-ku,
Tokyo, JAPAN
[Name] Shu KOBAYASHI
[Applicant]
[Identification Number] 396020800
[Name or Designation] JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY
CORPORATION
[Address or Residence] 1-8 Hon-cho, 4-chome, Kawaguchi-shi,
Saitama, JAPAN
[Attorney]
[Identification Number] 100093230
[Post Code] 150
[Name or Designation] Toshio NISHIZAWA
[Phone] 03-5454-7191
[Application Fee]
[Account Number] 009911
[Account] 21,000 Yen
[List of The Appended Documents]
[Name of The Document] Specification 1 copy

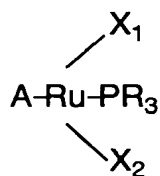
[Name of The Document]	Abstract	1 copy
[Proof]	Necessary	

【Title of the document】 Specification

【Title of the invention】 POLYMER-SUPPORTED ARENE-RUTHENIUM COMPLEX, CATALYST THEREOF, AND ORGANIC SYNTHESIS METHOD USING THE SAME

【Scope of claims】

【claim 1】 A polymer-supported arene-ruthenium complex characterized in that the complex is represented by the following formula:



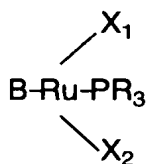
wherein A represents an organic polymer with a side chain comprising an aromatic ring coordinated to Ru, X₁ and X₂ represent the same or different halogen atoms, and R represents a hydrocarbon group that may have a substituent.

【claim 2】 The polymer-supported arene-ruthenium complex of claim 1, characterized in that the hydrocarbon group is an alicyclic hydrocarbon group or an aromatic hydrocarbon group.

【claim 3】 The polymer-supported arene-ruthenium complex of claim 1 or 2, characterized in that the aromatic ring of the side chain is a benzene ring.

【claim 4】 The polymer-supported arene-ruthenium complex of any one of claims 1 to 3, characterized in that the organic polymer is a polystyrene.

【claim 5】 A method for producing the polymer-supported arene-ruthenium complex of any one of claims 1 to 4, characterized by comprising a ligand exchange of a complex monomer represented by the following formula:



wherein B represents an aromatic compound comprising an aromatic ring coordinated to Ru, and X₁, X₂ and R are as defined above, with an organic polymer A with a side chain comprising an aromatic ring.

【claim 6】 A polymer-supported arene-ruthenium catalyst for an organic synthesis reaction, characterized by comprising the polymer-supported arene-ruthenium complex of any one of claims 1 to 4 as an active component.

【claim 7】 The polymer-supported arene-ruthenium catalyst of claim 6, characterized in that the catalyst is prepared by mixing the complex with a phosphine compound.

【claim 8】 The polymer-supported arene-ruthenium catalyst of claim 7, characterized in that the catalyst is prepared by being mixed with MPF₆, in which M represents a monovalent cation.

【claim 9】 The polymer-supported arene-ruthenium catalyst of claim 8, characterized in that the catalyst is prepared by being mixed with an alkynyl alcohol compound.

【claim 10】 A method of an organic synthesis reaction, characterized in that a ring-closing metathesis reaction of an olefin compound is carried out in the presence of the catalyst of any one of claims 6 to 9.

【claim 11】 A method of an organic synthesis reaction, characterized in that reduction of a carbonyl group is carried out in the presence of the catalyst of claim 6 or 7, to synthesize an alcohol compound.

【claim 12】 A method of an organic synthesis reaction, characterized in that a reaction comprising carbon-carbon addition of an acetylene group is carried out in the presence of the catalyst of any one of claims 6 to 8.

【Detailed description of the invention】

【Field of the invention】

The present invention relates to a polymer-supported arene-ruthenium complex, a catalyst thereof, and organic synthesis methods using the same.

【Prior art and problems thereof】

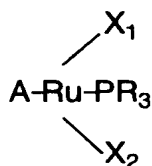
It has been known that arene-ruthenium complexes with aromatic rings coordinated to Ru are usable as catalyst precursors for various organic synthesis reactions. However, the reaction catalysts prepared from the arene-ruthenium complexes are disadvantageous in that they are deteriorated by contact with air or moisture and that it is often difficult to recover them.

Catalysts supported on polymers have been studied to overcome these disadvantages. However, practical methods of supporting the catalyst on the polymer have not been established, and experimental polymer-supported catalysts have outstanding serious disadvantages of low catalytic activity and limitation on reactions to which the catalyst can be applied.

Accordingly, an object of the present invention is to fundamentally overcome the above problems, thereby providing a novel polymer-supported arene-ruthenium complex and a catalyst thereof, which can be produced by a simple process, are stable and easy to recover, have a high catalytic activity, and can be used for various organic synthesis reactions, and novel methods using the same for an organic synthesis reactions such as ring-closing metathesis of an olefin compound and reduction of a carbonyl group.

[Means for solving the problems]

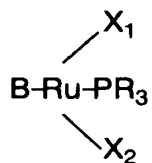
To solve the above problems, according to a first aspect of the present invention, there is provided a polymer-supported arene-ruthenium complex characterized in that the complex is represented by the following formula:



wherein A represents an organic polymer with a side chain comprising an aromatic ring coordinated to Ru, X₁ and X₂ represent the same or different halogen atoms, and R represents a hydrocarbon group that may have a substituent.

According to a second aspect of the invention, there is provided the polymer-supported arene-ruthenium complex characterized in that the hydrocarbon group is an alicyclic hydrocarbon group or an aromatic hydrocarbon group. According to a third aspect, there is provided the polymer-supported arene-ruthenium complex characterized in that the aromatic ring of the side chain is a benzene ring. According to a fourth aspect, there is provided the polymer-supported arene-ruthenium complex characterized in that the organic polymer is a polystyrene.

Further, according to a fifth aspect of the invention, there is provided a method for producing the polymer-supported arene-ruthenium complex of any one of the first to fourth aspects of the invention, characterized by comprising a ligand exchange reaction of a complex monomer represented by the following formula:



wherein B represents an aromatic compound comprising an aromatic ring coordinated to Ru, and X₁, X₂ and R are as defined above, with the organic polymer A that has an aromatic ring at a side chain .

Furthermore, according to a sixth aspect of the invention, there is provided a polymer-supported arene-ruthenium catalyst for an organic synthesis reaction, characterized by comprising the polymer-supported arene-ruthenium complex of any one of the first to fourth aspects of the invention as an active component. According to a seventh aspect, there is provided the polymer-supported arene-ruthenium catalyst characterized in that the catalyst is prepared by mixing the complex with a phosphine compound. According to an eighth aspect, there is provided the polymer-supported arene-ruthenium catalyst characterized in that the catalyst is prepared by mixing the complex with MPF₆ in which M represents a monovalent cation. According to a ninth aspect, there is provided the polymer-supported arene-ruthenium catalyst characterized in that the catalyst is prepared by mixing the complex with an alkynyl alcohol compound.

According to a tenth aspect of the invention, there is provided a method of an organic synthesis reaction, characterized in that a ring-closing metathesis reaction of an olefin compound is carried out in the presence of the catalyst of any one of the sixth to ninth aspects of the invention. According to an eleventh aspect, there is provided a method of an organic synthesis reaction, characterized in that reduction of a carbonyl group is carried out in the presence of the catalyst of the sixth or seventh aspect of the invention to synthesize an alcohol compound. According to a twelfth aspect, there is provided a method of an organic synthesis reaction, characterized in that a reaction comprising carbon-carbon addition of an acetylene group is carried out in the presence of the catalyst of any one of the sixth

to eighth aspects of the invention.

[Mode of practice of invention]

The present invention is characterized by the above aspects. An embodiment of the invention is described below.

The polymer-supported arene-ruthenium complex provided in the invention is represented by the above general formula. The aromatic ring in the side chain of the organic polymer A is coordinated to the Ru (ruthenium), and the halogen atoms X_1 and X_2 , and the phosphine group PR_3 are bonded to the Ru. In this structure, R forming the phosphine group is a hydrocarbon group that may have a substituent, and the hydrocarbon group may be an aliphatic, alicyclic, aromatic, or heterocyclic group. The hydrocarbon group is preferably an alicyclic hydrocarbon group such as a cyclohexyl group and a cyclopentyl group, or an aromatic hydrocarbon group such as a phenyl group. The hydrocarbon group may have a substituent as long as the substituent does not inhibit the immobilization on the polymer and the activity of the catalyst. Examples of the substituents include hydrocarbon groups such as a methyl group, an ethyl group, a butyl group, and aryl groups, alkoxy groups, halogen atoms, ester groups, etc.

The hydrocarbon groups R's forming the phosphine group PR_3 may be the same or different groups selected from the above groups.

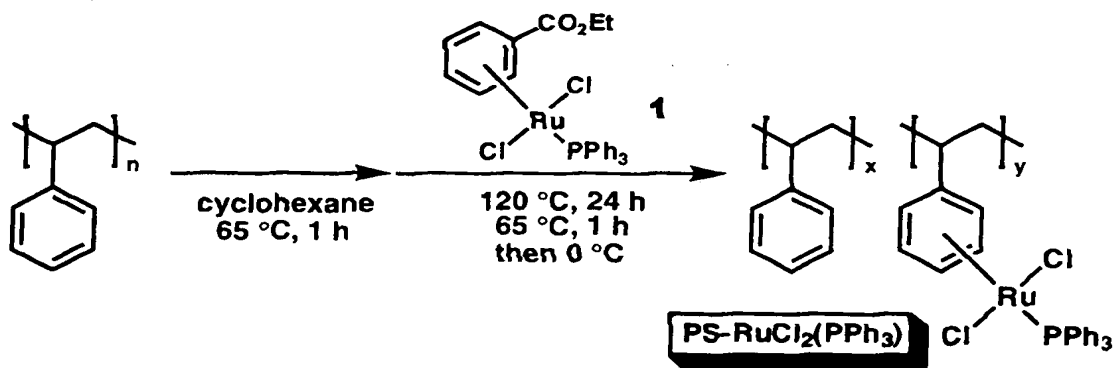
The halogen atoms X_1 and X_2 may be a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, etc. respectively, and may be the same or different atoms.

The organic polymer A with the side chain containing the aromatic ring coordinated to the Ru (ruthenium) is not particularly restricted in its kind, and it is preferable that the aromatic ring in the side chain is a benzene ring. Typical examples of such organic polymers include polystyrenes, common and easily

available. As a matter of course, the main chain of the polymer may contain not only a carbon chain but also an ether bond, an ester bond and additionally an amino bond, an amide bond, etc. as appropriate.

The polymer-supported arene-ruthenium complex of the invention can be, for instance, produced by the above-described ligand exchange reaction between the complex monomer and the organic polymer A. More practically, the ligand exchange reaction is preferably carried out in accordance with a microencapsulation method, which also is proposed by the inventors.

For example, in the production of a $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)$ complex coordinated with and supported by the organic polymer polystyrene, a polymer-supported $\text{PS-RuCl}_2(\text{PPh}_3)$ complex can be produced by reacting a monomer complex in a cyclohexane solvent as shown in the following formula.



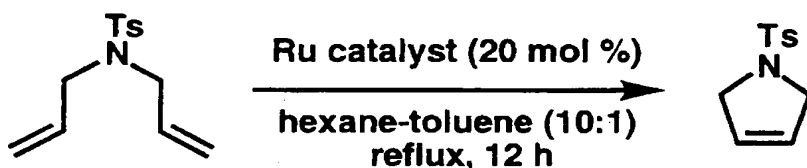
The polymer-supported arene-ruthenium complex of the invention can be effectively used for various organic synthesis reactions as a catalyst without modification or as a catalyst composition prepared by mixing with an auxiliary active component, a cocatalyst, can be used in a reaction accelerator, or can be accelerated by heating. The complex shows a high catalytic activity, and can be reused because it is polymer-supported, and expresses high catalytic activity in

reutilization.

Thus, the catalyst or the prepared catalyst composition comprises the polymer-supported arene-ruthenium complex as an active component. The catalyst composition is a preparation mixed with a phosphine compound, or MPF_6 (in which M represents a monovalent cation), or an alcohol compound, an amine compound, an alkene compound, an alkynylene compound, etc.

As an organic synthesis reaction, a ring-closing metathesis reaction of an olefin compound is particularly useful. This reaction is such that a compound having at least two olefin bonds is closed into a ring, and can be one of important principal elementary reactions for synthesizing various pharmaceuticals, agricultural chemicals, perfumes, cosmetics, polymer materials, etc.

Examples of the catalysts effective for the ring-closing metathesis reaction include compositions of the polymer-supported arene-ruthenium complex and a phosphine compound, an alkynyl alcohol compound having an acetylene bond, NaPF_6 , etc. For example, as described below in Examples, a ring-closing metathesis reaction shown in the following reaction formula can be achieved with remarkably excellent results by using the catalyst, and thus a 5-membered heterocyclic compound can be synthesized with a yield of 75% by the first use of the catalyst, with a yield of 81% by the second use of the catalyst, with a yield of 98% by the third use of the catalyst.



Further, the polymer-supported arene-ruthenium complex of the invention can form a reusable catalyst, which shows a high activity in alcohol synthesis by

reducing a carbonyl group, a carbon-carbon addition of an acetylene group, etc.

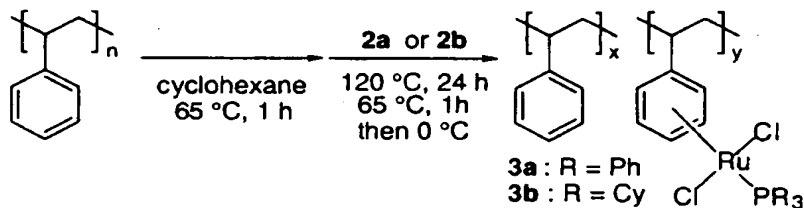
The invention will be explained in more detail referring to Examples below which of course do not restrict the invention.

[Example]

<Example 1>

Production of polymer-supported arene-ruthenium complexes

Polymer-supported arene-ruthenium complexes (3a) and (3b) were produced in accordance with the following reaction formula.



(1) Synthesis of $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Et})(\eta^1\text{-PPh}_3)\text{Cl}_2]$ (2a)

Triphenylphosphine (0.321 g, 1.22 mmol) was added to 14.5 ml of a dichloromethane solution of a ruthenium dimer (1): $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Et})\text{Cl}_2]_2$ (0.394 g, 0.61 mmol), and stirred at the room temperature for 30 minutes.

Ethanol was added thereto to generate precipitates, whereby a ruthenium complex (2a) was quantitatively obtained as the precipitates (0.715 g, 1.22 mmol).

Analytical characteristic values of the product are as follows.

Table 1

[Ru(η^6-C₆H₅CO₂Et)(η^1-PPh₃)Cl₂] (2a)	¹H
NMR δ = 1.41 (t, 3H, J = 7.1 Hz), 4.43 (q, 2H, J = 7.1 Hz), 5.08 (t, 2H, J = 5.9 Hz), 5.28-5.33 (m, 1H), 6.44 (d, 2H, J = 6.1 Hz), 7.35-7.50 (m, 9H), 7.70-7.90 (m, 6H); ¹³ C NMR δ = 14.5, 62.6, 85.09, 85.11, 88.6, 95.31, 95.33, 128.1, 128.2, 130.59, 130.62, 132.5, 133.0, 134.1, 134.2, 163.8; ³¹ P NMR δ = 25.8.	

(2) Synthesis of [Ru(η^6 -C₆H₅CO₂Et)(η^1 -PCy₃)Cl₂] (2b)

A ruthenium complex (2b) was obtained in the same manner as (1) using tricyclohexylphosphine instead of triphenylphosphine.

(3) Synthesis of polymer-supported arene-ruthenium complex (3a)

Polystyrene (5.00 g) was dissolved in cyclohexane (100 ml) at 65°C. The above ruthenium complex (2a) (0.20 g) was added to this solution, and stirred at 120°C for 24 hours and at 65°C for 1 hour.

The ligand exchange reaction process was monitored by a TLC. The ruthenium complex (2a) disappeared and ethyl benzoate was generated.

The reaction mixture was gradually cooled to 0°C, and phase separation was observed.

To the mixture was added hexane (100 ml) and it was left at room temperature for 12 hours. The resultant was washed with acetonitrile several times and dried at the room temperature for 24 hours, to obtain the polymer-supported arene-ruthenium complex PS-RuCl₂(PPh₃) (3a). It was confirmed by fluorescent X-ray analysis that 98% of the ruthenium metal was supported. The complex was identified by ³¹PSR-MAS NMR δ = 25.7 (PPh₃).

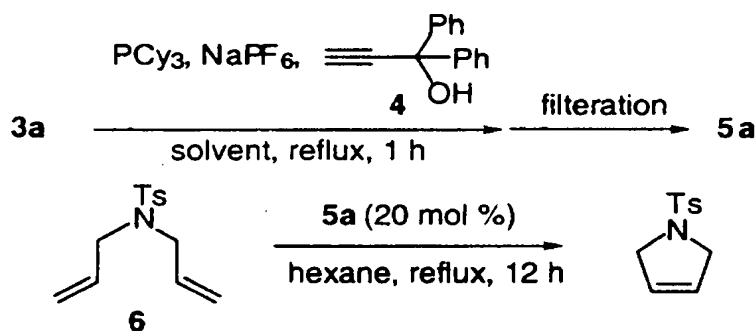
(4) Synthesis of polymer-supported arene-ruthenium complex (3b)

The polymer-supported arene-ruthenium complex PS-RuCl₂(PCy₃) (3b) was obtained in the same manner as (3) using the complex (2b), ³¹PSR-MASNMR δ = 28.5 (PCy₃).

<Example 2>

Ring-closing metathesis reaction (RCM)

A ring-closing metathesis reaction of N,N-diallyl-p-toluenesulfonamide (6) was carried out in accordance with the following reaction formula.



(1) Preparation of catalyst

The polymer-supported arene-ruthenium complex PS-RuCl₂(PPh₃) (3a) (0.058 mmol/g, 689 mg, 0.04 mmol), tricyclohexylphosphine PCy₃ (11.2 mg, 0.04 mmol), 1,1-diphenyl-2-propynol (4) (8.3 mg, 0.04 mmol), and NaPF₆ (6.7 mg, 0.04 mmol) were added to a mixed solvent of isopropanol-hexane (1:10, 10 ml), and stirred under reflux for 1 hour.

Thus generated, the activated ruthenium catalyst (5a) was isolated by filtration, washed with ethanol and hexane, and then dried under a reduced pressure.

(2) Ring-closing metathesis reaction

10 ml of a hexane-toluene (10:1) solution of *N,N*-diallyl-*p*-toluenesulfonamide (6) (50.3 mg, 0.20 mmol) was mixed with the activated ruthenium catalyst (5a) obtained in (1) at the room temperature, and then stirred under reflux for 12 hours.

The catalyst was isolated by filtration and washed with ethanol and hexane, and the filtrate was concentrated under a reduced pressure. It was confirmed by fluorescent X-ray analysis that ruthenium metal was not contained in the filtrate. The crude product was subjected to a silica gel chromatography, to obtain *N*-tosyl-2,5-dihydropyrrole (33.5 mg, 75 % yield).

Characteristic values of the product are as follows.

Table 2

<i>N</i> -Tosyl-2,5-dihydropyrrole. ^1H NMR δ = 2.43 (s, 3H), 4.11 (s, 4H), 5.65 (s, 2H), 7.32 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 7.72 (d, 2H, J = 8.2 Hz); ^{13}C NMR δ = 21.4, 54.8, 125.4, 127.3, 129.7, 134.1, 143.4.

The recovered catalyst (0.04 mmol) was mixed with PCy_3 (11.2 mg, 0.04 mmol) and 1,1-diphenyl-2-propynol (4) (8.3 mg, 0.04 mmol) in a solvent of isopropanol-hexane (1:10, 10 ml), and stirred under reflux for 1 hour. Then, NaPF_6 (6.7 mg, 0.04 mmol) was added thereto, and further stirred at the room temperature for 12 hours.

The mixture was subjected to filtration, washing with ethanol and hexane, and drying under a reduced pressure, to obtain a recycled, activated catalyst (5a).

The above ring-closing metathesis reaction was carried out with excellent results by using the recycled, activated catalyst (5a), and thus the product was obtained with a yield of 81 % by the second use of the catalyst, and with a yield of

98 % by the third use.

<Example 3>

The ring-closing metathesis reaction was carried out in the same manner as Example 2 except for using an activated ruthenium catalyst (5b), which was prepared using the polymer-supported ruthenium complex (3b), instead of the activated ruthenium catalyst (5a).

N-tosyl-2,5-dihydropyrrole was obtained with a yield of 49 %.

Then, the recovered catalyst was recycled. The product was obtained with a yield of 72 % by the second use of the catalyst, and with a yield of 77 % by the third use.

<Example 4>

The ring-closing metathesis reaction was carried out in the same manner as Example 2 except that a catalyst prepared without NaPF₆ was used instead of the activated ruthenium catalyst (5a). N-tosyl-2,5-dihydropyrrole was obtained with a yield of 40 %.

The catalyst was recycled. The product was obtained with a yield of 72 % by the second use of the catalyst.

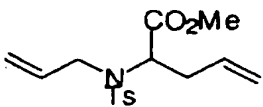
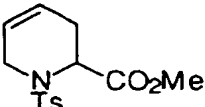

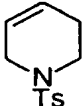
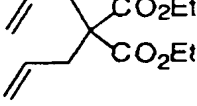
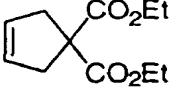
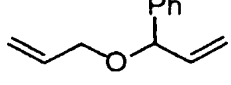
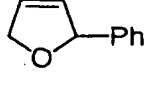
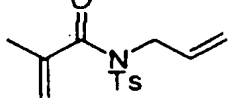
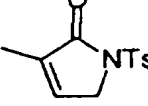
<Example 5>

Ring-closing metathesis reaction (RCM)

Various olefin compounds were each reacted in a hexane-toluene (10:1) solvent under reflux for 12 hours in the same manner as Example 2 using 20 mol % of the activated ruthenium catalyst (5a).

The results are shown in the following table.

Table 3

entry	substrate	product	yield (%)
1			98
2			92
3			72
4			66
5			82

Characteristic values of the products are as follows.

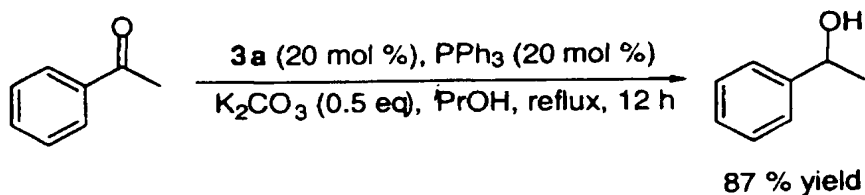
Table 4

<p>Methyl (DL)-<i>N</i>-Tosyl-4,5-didehydropipecolate. ^1H NMR δ = 2.42 (s, 3H), 2.52-2.57 (m, 2H), 3.49 (s, 3H), 3.78-3.90 (s, 1H), 4.02-4.16 (m, 1H), 4.87 (t, 1H, J = 4.3 Hz), 5.58-5.70 (m, 2H), 7.29 (d, 2H, J = 8.3 Hz), 7.68 (d, 2H, J = 8.3 Hz); ^{13}C NMR δ = 21.4, 27.7, 42.0, 52.0, 52.5, 122.2, 123.3, 127.1, 129.4, 136.1, 143.3, 170.8.</p> <p><i>N</i>-Tosyl-1,2,3,6-tetrahydropyridine. ^1H NMR δ = 2.18-2.24 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 3.17 (t, 2H, J = 5.7 Hz), 3.57 (t, 2H, J = 2.6 Hz), 5.57-5.66 (m, 1H), 5.71-5.80 (m, 1H), 7.32 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 7.67 (d, 2H, J = 8.1 Hz); ^{13}C NMR δ = 21.5, 25.2, 42.6, 44.7, 122.7, 125.0, 127.6, 130.0, 133.2, 143.4.</p> <p>Diethyl 3-cyclopentene-1,1-dicarboxylate. ^1H NMR δ = 1.16 (t, 6H, J = 7.1 Hz), 3.01 (s, 4H), 4.20 (q, 4H, J = 7.1 Hz), 5.61 (s, 2H); ^{13}C NMR δ = 14.0, 40.8, 58.8, 61.5, 127.8, 172.2.</p> <p>2-Phenyl-2,5-dihydrofuran. ^1H NMR δ = 4.77 (dddd, 1H, J = 1.7, 2.4, 4.1, 12.9 Hz), 4.88 (ddt, 1H, J = 2.0, 6.1, 12.9 Hz), 5.77-5.82 (m, 1H), 5.87-5.92 (m, 1H), 6.02-6.06 (m, 1H), 7.65-7.38 (m, 5H); ^{13}C NMR δ = 75.8, 87.9, 126.4, 126.6, 127.8, 128.5, 129.9, 142.0.</p> <p>3-Methyl-<i>N</i>-tosyl-1,5-dihydropyrrol-2-one. ^1H NMR δ = 1.79-1.84 (m, 3H), 2.43 (s, 3H), 4.33-4.38 (m, 2H), 6.85-6.90 (m, 1H), 7.33 (d, 2H, J = 8.3 Hz), 7.96 (d, 2H, J = 8.3 Hz); ^{13}C NMR δ = 10.8, 21.6, 50.1, 127.9, 129.7, 134.9, 135.3, 139.2, 145.0, 169.2.</p>
--

<Example 6>

Reduction of carbonyl group

A reduction reaction of acetophenone was carried out in accordance with the following reaction formula.



Specifically, the polymer-supported arene-ruthenium complex PS-RuCl₂(PPh₃) (**3a**) (44.3 mg, 0.17 mmol) produced in Example 1, K₂CO₃ (58.1 mg, 0.42 mmol), and triphenylphosphine (44.3 mg, 0.17 mmol) were added to and mixed with an isopropanol solution (8.4 ml) of acetophenone (101.4 mg, 0.84 mmol) at room temperature, and then stirred under reflux for 12 hours.

The catalyst was isolated by filtration and washed with ethanol and hexane, and the filtrate was concentrated under a reduced pressure and purified by a silica gel chromatography to obtain 1-phenylethanol (89.3 mg, 87 % yield).

Characteristic values of the product are as follows.

Table 5

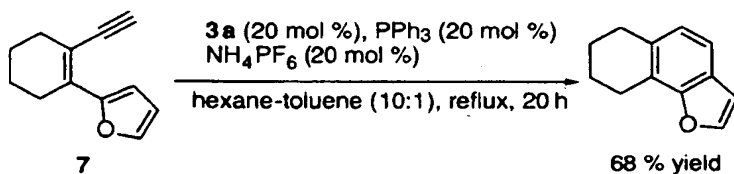
1-Phenylethanol. ¹H NMR δ = 1.46 (d, 3H, *J* = 6.4 Hz), 2.20 (s, 1H), 4.84 (q, 1H, *J* = 6.4 Hz), 7.20-7.37 (m, 5H); ¹³C NMR δ = 25.1, 70.3, 125.3, 127.4, 128.4, 145.8.

Various ketone compounds and aldehyde compounds other than acetophenone were each reduced in the same manner, so that corresponding alcohol compounds were obtained with a high yield of 60 to 90 %.

<Example 7>

Cyclization of alkyne compound

A cyclization/addition reaction of an alkyne was carried out in accordance with the following reaction formula.



Specifically, the polymer-supported arene-ruthenium complex PS-RuCl₂(PPh₃) (3a) (0.058 mmol/g, 689 mg, 0.04 mmol) produced in Example 1, triphenylphosphine (10.5 mg, 0.04 mmol), and NH₄PF₆ (6.5 mg, 0.04 mmol) were mixed with 10 ml of a 10/1 hexane-toluene solution of 2-ethynyl-1-(2-furyl)cyclohexene (7) (34.3 mg, 0.20 mmol) at the room temperature, and stirred under reflux for 20 hours.

The catalyst was isolated by filtration and washed with ethanol and hexane, and the filtrate was concentrated under a reduced pressure and purified by silica gel chromatography to obtain 6,7,8,9-tetrahydronaphtho[1,2-*b*]furan (23.4 mg, 68% yield).

Characteristic values of the product are as follows.

Table 6

<p>6,7,8,9-Tetrahydronaphtho[1,2-<i>b</i>]furan. ¹H NMR δ = 1.76-1.79 (m, 4H), 2.87 (t, 2H, <i>J</i> = 5.6 Hz), 2.98 (t, 2H, <i>J</i> = 5.6 Hz), 6.70 (d, 1H, <i>J</i> = 2.0 Hz), 6.97 (d, 1H, <i>J</i> = 7.9 Hz), 7.32 (d, 1H, <i>J</i> = 7.9 Hz), 7.56 (d, 1H, <i>J</i> = 2.0 Hz). ¹³C NMR δ = 22.4, 22.7, 23.3, 106.6, 117.8, 121.1, 124.1, 133.3, 144.0, 153.7.</p>
--

[Effect of the invention]

As described in detail above, according to the present invention, there are provided a novel polymer-supported arene-ruthenium complex and a catalyst thereof, which can be produced by a simple process, are stable and easy to recover,

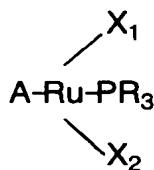
have a high catalytic activity, and can be used for various organic synthesis reactions. There are also provided novel methods for organic synthesis reactions such as ring-opening metathesis reaction of an olefin compound and reduction of a carbonyl group, using the catalyst.

【Title of the document】 Abstract

【Abstract】

【Problem】 A novel polymer-supported arene-ruthenium complex and catalyst thereof can be produced by a simple process, are stable and easy to recover, have a high catalytic activity, and can be used for various organic synthesis reactions. Novel methods for an organic synthesis reaction such as ring-opening metathesis reaction of an olefin compound and reduction of a carbonyl group, using the catalyst are provided.

【Means for resolution】 A novel polymer-supported arene-ruthenium complex represented by the following formula:



, wherein A represents an organic polymer with a side chain containing an aromatic ring coordinated to Ru, X₁ and X₂ represent the same or different halogen atoms, and R represents a hydrocarbon group that may have a substituent is provided for use as a catalyst.

【Selected Figure】 None